

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-231813

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y		C 0 8 L 51/04	L K Y
33/08	L J C		33/08	L J C
55/02	L M E		55/02	L M E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平7-40469	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)2月28日	(72)発明者	石賀 成人 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	柏木 浩樹 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	伊藤 俊行 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐衝撃性、耐薬品性および熱成形性に優れ、肉厚が均一で偏肉の少ない良好な成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂 (A)、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂 (B)、重量平均分子量が5万~30万の特定の共重合体 (C)、重量平均分子量が50万~500万の特定の共重合体 (D)の特定量からなり、共重合体 (D)のラテックスと上記 (A)~(C)の1種以上のラテックスとを混合し回収してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 得られる樹脂組成物は、耐衝撃性、耐ESC性、耐薬品性および良好な成形品外観を有し、熱成形性に優れるという効果を奏する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂

(A) 3～80重量%、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B) 3～80重量%、芳香族ビニル単量体、シア

ン化ビニル単量体、場合によりこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物を重合して得られる重量平均分子量が5万～30万の共重合体(C) 0～93重量%、および芳香族ビニル単量体、シア

ン化ビニル単量体、場合によりこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物を重合して得られる重量平均分子量が50万～500万の共重合体(D) 1～20重量%からなり、共重合体

(D)が、共重合体(D)を成分とするラテックスと上記(A)～(C)の少なくとも1種を成分とするラテックスとを混合しこの混合ラテックスから共重合体(D)と上記(A)～(C)の少なくとも1種との樹脂混合物として、回収して得たものであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B)が、アクリル系ゴムラテックスの存在下にこのラテックスの固形分に対して2倍重量以上の芳香族ビニル単量体およびこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物を、乳化重合法により反応させて得たものであることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】アクリル系ゴムが、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、これらと共重合可能な単量体0～30重量%、および多官能性ビニル単量体0～3重量%からなる単量体混合物を乳化重合させて得たものであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂、および特定の重量平均分子量を有する共重合体とからなり、耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形品外観および押出成形法により製造される樹脂シートをさらに(圧空)熱成形法によって成形する際に優れた成形性を発揮する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゴム含有スチレン系樹脂とは、耐衝撃性樹脂としてこれ迄周知のものであって、例えば、共役ジエン系重合体のラテックスの存在下にスチレンとアクリロニトリルとをグラフト重合させることによって製造される樹脂組成物は、耐衝撃性樹脂として広く使用されている。これらのうちで、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリルからなるグラフト共重合体は、ABS樹脂として著名である。しかしながら、例えばABS樹脂では、応力負荷状態で特定の薬品と接触すると、亀裂が

発生して、著しい場合には破断する現象が観察されるなど、耐ESC性、耐薬品性等の性質が劣るものであった。

【0003】これらの性質において優れた樹脂を得るため、ABS樹脂中のアクリロニトリル成分の含有割合を増加させる方法(例えば、特開昭47-5594号公報)、ABS樹脂とアクリルゴム/スチレン/アクリロニトリル(ASA樹脂)を混合する方法(特公昭54-40258号公報、特公昭63-28460号公報、特公昭63-22222号公報)、ABS樹脂にアクリル酸エステル系重合体を混合する方法(特公昭63-22222号公報)、ABS樹脂に特定のアクリル系重合体を混合する方法(特願平5-029274号公報、特願平5-279735号公報)、特定の2種のグラフト共重合体を混合する方法(特公昭57-22064号公報、特開平2-175745号公報)等が提案されている。

【0004】しかしながら、これらの技術は上記の課題に対し、それなりの解決を与えるものとして有意義なものと言い得るが、一方で成型品の外観に不良現象を生じたり、射出成形性、押出成形性、真空(圧空)熱成形性等が不充分となる等、必ずしも満足すべきものではない。

【0005】すなわち、提案された方法のうち、特開昭47-5594号公報、特公昭54-40258号公報、特公昭63-22222号公報、特公昭63-28460号公報等に提案されているものでは、射出成形物の表面状態に不良現象、例えば、フローマークと言われる表面外観不良、あるいは、表面剥離現象が観察されたり、又押出成形物の表面にはダイバンド、あるいはピットマークと言われる表面外観不良が観察され、使用上大きな問題となることがあった。さらに、特開昭47-5594号公報等に提案されているものでは、樹脂の熔融粘度が上がるため、押出成形性が低下するだけでなく、真空(圧空)熱成形の際に、成形箱のコーナー部の延伸倍率の高い部分の肉厚が不均一になる等の不良現象を起こす傾向があった。また、特公昭57-22064号公報及び特開平2-175745号公報に提案されているものでは、耐薬品性が不充分であり、より耐薬品性が必要とされる分野では、使用上問題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記実状に鑑み、耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形品外観、および、押出成形法により製造されたシートを真空(圧空)熱成形法によって目的の形状に成形する際、箱のコーナー部等の延伸倍率の高い部分の肉厚が均一になるような優れた成形性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】これらの課題について、

本発明者らが鋭意検討した結果、非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂、および特定の分子量を有する共重合体をラテックスで混合後、回収した熱可塑性樹脂を用いることにより、上記目的を達成できることが明らかとなった。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明は、非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A)3~80重量%、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B)3~80重量%、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、場合によりこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物を重合して得られる重量平均分子量が5万~30万の共重合体(C)0~93重量%、および芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、場合によりこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物を重合して得られる重量平均分子量が50万~500万の共重合体(D)1~20重量%からなり、共重合体(D)が、共重合体(D)を成分とするラテックスと上記(A)~(C)の少なくとも1種を成分とするラテックスとを混合しこの混合ラテックスから共重合体(D)と上記(A)~(C)の少なくとも1種との樹脂混合物として、回収したものであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、

【0009】また、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B)が、アクリル系ゴム重合体ラテックスの存在下にこのラテックスの固形分に対して2倍重量以上の芳香族ビニル単量体およびこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物を、乳化重合法により反応させて得たものであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、

【0010】さらに、アクリル系ゴム重合体が、炭素数2~12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70~100重量%、これらと共重合可能な単量体0~30重量%、および多官能性ビニル単量体0~3重量%からなる単量体混合物を乳化重合させて得た重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物に存するものである。

【0011】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物とは、非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂、および特定の分子量を有する共重合体をラテックスで混合後、回収したものである。

【0012】<非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A)>本発明でいう非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A)とは、非アクリル系ゴム質重合体(アクリル系ゴムを除く。)の存在下にスチレン系単量体、シアン化ビニル単量体、および/またはこれらと共重合可能な単量体からなる単量体混合物をグラフト重合反応させて得られる樹脂をいう。

【0013】(非アクリル系ゴム質重合体)本発明の(A)成分である非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂の非アクリル系ゴム質重合体とは、そのガラス転移温度が常温より低いものであって、構成する単量体として

は、ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン、クロロプレン、シクロペンジエン等の共役ジエン単量体、2,5-ノルボルナジエン、1,4-シクロヘキサジエン、4-エチリデンノルボルネン等の非共役ジエン単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、メチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル単量体、エチレン、プロピレン、1-ブテン等のオレフィン単量体等の単量体が挙げられ、実質的にアクリル系単量体を主成分としないものである。ゴム質重合体は、これら単量体を単独または2種以上を反応させることによって、製造することが出来る。2種以上の単量体よりなる共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体いずれであってもよい。また、ゴム質重合体を製造する場合には架橋用単量体として、少量の多官能性ビニル単量体を存在させて共重合反応を行うことも可能である。この場合に用いる多官能性ビニル単量体としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、シアヌル酸トリアリル、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルアクリレート等がある。

【0014】これら単量体の重合方法は、特に制限はなく公知の技術である、乳化重合、溶液重合等の重合形式、およびラジカル重合、イオン重合、配位アニオン重合等の重合法を、適宜組合せて行うことができる。また、非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A)を製造する場合の非アクリル系ゴム質重合体は、一種類である必要はなく、別々に調製された二種類以上の非アクリル系ゴム質重合体の混合物であってもよい。

【0015】本発明に用いる(A)成分は、前記の粒子構造をとるゴム成分と、グラフト構造を介した連続相である樹脂成分からなる。このようなグラフト共重合体の常として、「枝」となるべき単量体がすべて「幹」であるゴム質重合体と結合して「枝」となっているとは限らないが、本発明でいう非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂も、慣用されているところに従って、そのような「枝」となっていない「枝」用単量体由来の重合体の共存を許容するものである。

【0016】このような構造は、前述の非アクリル系ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、これらと共重合可能な単量体からなる単量体混合物を、グラフト重合反応させて得られる。グラフト重合反応は塊状重合、塊状-懸濁重合、溶液重合、乳化重合、乳化-懸濁重合等の公知の方法によって行われるが、前もってゴム状重合体の粒子構造を作り重合する乳化重合方法が反応のコントロールが容易であり一般に用いられる。また、(A)成分は複数種類の非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂の混合物であってもよいが、その際各樹脂のグラフト重合反応の条件は同一である必要はなく、例えば溶液塊状重合で得られた非アクリ

ル系ゴム含有スチレン系樹脂と乳重合により得られた非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂等、複数種類の混合物でもよい。

【0017】本発明で非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A)の製造に用いられる単量体混合物は、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、および/またはこれらと共重合可能な単量体とよりなる。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、および側鎖または(および)核置換スチレン(置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、その他)、例えば α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、核ハロゲン化スチレン、 α -、または β -ビニルナフタレン、その他、がある。これらは、群内または群間で併用してもよい。

【0018】シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等がある。これらは一種又は二種以上の混合物であってもよい。また、本発明の趣旨を損なわない限り、上記単量体と共重合可能な他の単量体を少量併用してもよい。このような単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸と炭素数が1~10の範囲の一価アルコールとのエステル、特にメチルメタアクリレート、その他がある。

【0019】非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A)は、非アクリル系ゴム質重合体100重量部に対して、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、およびこれらと共重合可能な単量体からなる単量体混合物の合計量で45~700重量部存在させて反応させ製造したものが好ましい。単量体混合物の量が上の範囲より多いと、十分な耐衝撃性が発現されず、単量体混合物の量が上の範囲より少ないと、十分な剛性が発現されず、いずれも好ましくない。

【0020】本発明における(A)成分中の「枝」用単量体の重量比率は、芳香族ビニル単量体40~80重量%、シアン化ビニル単量体20~60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体0~20重量%であることが好ましい。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると加工性および色調が低下し、少なくなると耐薬品性が低下し、好ましくない。

【0021】グラフト共重合反応は、重合開始剤の存在下で行う。使用し得る開始剤(または、触媒)としては、過硫酸、過酢酸、過フタル酸などの過酸触媒、過硫酸カリウム等の過酸塩触媒、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化クロルベンゾイル、過酸化ナフチル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイルアセチル、過酸化ラウロイル等の過酸化触媒、ヒドロ過酸化 α -ブチル等のヒドロ過酸化アルキル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ触媒があり、これらは単独でまたは二種以上を混合して使用できる。これらは、還元剤と組合せてレドック

ス触媒として使用することもできる。これら重合開始剤の使用量は、通常、単量体混合物に対して、0.1~5重量%の範囲で選ばれる。

【0022】グラフト共重合反応は、連鎖移動剤の存在下で行うことができる。本発明で用いられる連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えば n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 m -ドデシルメルカプタン、等あるいはテルピノレン、 α -メチルスチレンリニアダイマ等が用いられる。これら連鎖移動剤の使用量は、通常、単量体混合物に対して、0.1~5重量%の範囲で選ばれる。

【0023】グラフト共重合反応を行う際の重合反応温度は、50~85℃、好ましくは55~75℃の範囲が適当である。50℃未満の場合は重合反応速度が小さくて実用的でなく、また85℃を越える場合には一気に反応が起こり、反応生成物中への凝固物の発生や反応容器(缶)への付着物(スケール)が多くなり、重合率の低下及び最終製品の品質低下をきたすので好ましくない。

【0024】その他のグラフト重合反応条件は、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。グラフト共重合用単量体は、全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。また、重合開始剤や連鎖移動剤は、全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。さらに、重合中に重合系の温度を経時的に変化させることもできる。

【0025】(A)成分中に含有される非アクリル系ゴム成分の含有率を調節するため、(A)成分として別途重合した樹脂成分を混合することも可能である。このとき、別途重合された樹脂成分はグラフト重合で得られた樹脂成分と必ずしも同一組成である必要はない。(A)成分中の非アクリル系ゴム質重合体は、重量平均粒子径が0.10~2.0 μ mの範囲であることが好ましい。より好ましくは、0.15~0.65 μ mの範囲である。この範囲を外れると、最終的に得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、成形加工性も不足し、好ましくない。

【0026】非アクリル系ゴム質重合体の重量平均粒子径は、粒子径分布曲線上において単峰性(一山分布)である必要はなく、多峰性(二山分布、三山分布)、即ち、平均粒子径の異なる種々の非アクリル系ゴム質重合体または非アクリル系ゴム質重合体とアクリル系ゴム質重合体との混合物であってもよい。非アクリル系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒子径は、米国コールター社製「ナノサイザー」によって測定したものである。また、グラフト共重合体中のゴム質重合体の重量平均粒子径は、射出成形機により成形された試験片から切取った超薄層の切片につき、電子顕微鏡によって測定することができる。

【0027】<アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B)>アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B)は、

アクリル系ゴム質重合体の存在下、ビニル系単量体を乳化重合することによって得られる。

【0028】(アクリル系ゴム質重合体)アクリル系ゴム質重合体とは、炭素数2～12の1価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物の単独重合体、またはこのアクリル酸のエステル化合物を主成分としこれらと共重合可能な単量体および／または多官能性ビニル単量体からなる単量体混合物とを乳化重合法により反応させて得られる重合体、である。

【0029】本発明でいうエステル化合物とは、炭素数2～12個である1価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物であり、具体的には、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等のアルキルアクリレートが挙げられる。特に好ましいのは、炭素数4～8個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物である。これらのエステル化合物は一種でもよく、また二種以上の混合物であつてもよい。

【0030】単量体混合物とは、上記エステル化合物と共重合可能な単量体および／または多官能性ビニル単量体との混合物をいう。共重合可能な単量体としては、前記の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アクリルアミド、メタクリロアミド、塩化ビニリデン、アルキル(炭素数1～6程度)ビニルエーテル等の分子中に1個のビニル基を有する単量体が挙げられ、これらは一種でもよく、また二種以上の混合物であつてもよい。

【0031】多官能性ビニル単量体は、アクリル系ゴム質重合体を架橋する機能を果たすものであり、単量体分子中に2個以上のビニル基を有する単量体を用いる。多官能性ビニル単量体の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、等の芳香族多官能性ビニル単量体、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多価アルコールのメタクリレートおよびアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、トリアリルイソフマレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等が挙げられ、これらは一種でもよく、また二種以上の混合物であつてもよい。

【0032】アクリル系ゴム質重合体は、上記エステル化合物70～100重量%、これらと共重合可能な単量体0～30重量%、および多官能性ビニル単量体0～3重量%からなる単量体混合物を乳化重合させて得られる重合体である。上記エステル化合物の量は70重量%以上であることが必要である。70重量%より少ないと、上記(A)～(D)成分を混合して得た熱可塑性樹脂組成物の耐薬品性が低下し好ましくない。

【0033】アクリル系ゴム質重合体を製造する際に、使用できる多官能性ビニル単量体の量は、アクリル系ゴム質重合体製造用単量体混合物の組成および多官能性ビニル単量体の種類等により適宜選択されるが、3重量%以下の範囲で選ぶものとする。3重量%を越えると、アクリル系ゴム質重合体の弾性が低下し好ましくない。これらの乳化重合反応は、重合開始剤の存在下で行うが、重合開始剤としては前記のグラフト共重合反応に使用できるものが用いられる。また、乳化重合反応は前記の連鎖移動剤を用いることができる。

【0034】アクリル系ゴムラテックスは、重量平均粒子径が0.05～0.50 μ mの範囲であるアクリル系ゴム質重合体よりなるのが好ましい。0.05 μ m未満では、最終的に得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、成形加工性も不足し、好ましくない。0.50 μ mを越える場合は、樹脂組成物から得られる成形品の外観が不良となる等で好ましくない。上記範囲で、0.10～0.40 μ mの範囲であるのがより好ましい。

【0035】上記のような比較的大きい平均粒子径のアクリル系ゴムラテックスは、製造条件を選択して直接大粒子径のものを得ることもできるし、小粒子径のゴムラテックスを製造し、粒子径を肥大化する工程を経由して得ることもできる。アクリル系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒子径は、粒子径分布曲線上において単峰性(一山分布)である必要はなく、多峰性(二山分布、三山分布)、即ち、平均粒子径の異なる種々のラテックス同士の混合物であつてもよい。アクリル系ゴム質重合体のラテックスの重量平均粒子径は、前記と同様に、米国コルター社製「ナノサイザーN4S」によって測定したものである。

【0036】<アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B)ーグラフト重合>ここで用いられるビニル系単量体としては、前記の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、および／またはこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物である。上記(A)成分との相溶性および混合を考慮すると、(A)成分のグラフト重合で用いられた単量体とその種類、組合せ、割合とが同一であるのが望ましいが、異なつていてもよい。

【0037】アクリル系ゴムラテックスの存在下で重合する単量体混合物の比率は、アクリル系ゴムラテックス100重量部(固形分基準)に対して、200重量部以上、好ましくは、200～550重量部の範囲である。単量体混合物がこの範囲より少ないと、樹脂組成物からは良好な外観の成形品が得られず、この範囲より多いと、十分な耐薬品性が得られない。

【0038】(B)成分中、アクリル系ゴムラテックスの存在下で重合する単量体混合物中の各単量体成分の重量割合は、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体0～20重量%が好ましい。これらの

重量割合の範囲より、シアン化ビニル単量体が多いと加工性および色調が低下し、少ないと耐薬品性が低下するので、好ましくない。これらの乳化重合反応は、重合開始剤の存在下で行うが、重合開始剤としては前記のものが使用できる。また、乳化重合反応は前記の連鎖移動剤の存在下で行うことが出来る。

【0039】また、グラフト重合反応を行う際の重合反応温度は、50～85℃の範囲であり、55～75℃の範囲がより好ましい。50℃未満の場合は重合反応速度が小さくて実用的でなく、また85℃を越える場合には反応が激しくなって、反応生成物中への凝固物の発生や反応容器（缶）への付着物（スケール）が多くなり、レドックス系開始剤を用いる場合には触媒能失活等により重合速度を定常状態とすることができなかつたり、最終重合率の低下および最終製品の品質低下をきたすことがあるので好ましくない。その他のグラフト重合反応条件は、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異なる。

【0040】共重合体（C）は、樹脂（A）、（B）を製造する際に副生するものであってもよく、別途製造されたものであってもよい。後者の場合は、その製造方法は公知の方法に従ってよく、具体的には芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、および／またはこれらと共重合可能な単量体を必要に応じて重合開始剤、連鎖移動剤の存在下で、乳化重合法、懸濁重合法、または塊状重合法によって製造する方法が挙げられる。共重合体（C）の重量平均分子量は5万～30万である。この際に使用される重合開始剤、連鎖移動剤としては前述のものが使用できる。

【0041】本発明における共重合体（D）とは、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、場合によりこれらと共重合可能な単量体との単量体混合物を重合して得られる重量平均分子量が50万～500万の共重合体であり、本発明熱可塑性樹脂組成物中に1～20重量%の範囲で混合されるものである。従来のグラフト・ブレンド型ABSにおける共重合体の重量平均分子量は約5万～30万であるのに対し、本発明ではさらに高分子量の共重合体を含有させることに特徴がある。なお、本発明において重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定されるポリスチレン換算の分子量を意味する。

【0042】共重合体（D）の構成単量体成分の割合は、非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂（A）のグラフト鎖重合体、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂（B）のグラフト鎖重合体、および共重合体（C）の成分と必ずしも同一である必要はないが、これら（A）～（C）の成分とほぼ同様の成分割合であるのが望ましい。

【0043】共重合体（D）の製造方法は、基本的には共重合体（C）と同じであるが、（D）は特に高分子量

の共重合体であること必要であるため、乳化重合法により重合開始剤の使用量を比較的少量として、低温で重合反応を行うのが好ましい。

【0044】本発明では共重合体（D）を回収するに際し、他成分の上記（A）～（C）の1種以上とラテックス状態で混合することを特徴とする。即ち、共重合体（D）を混合した樹脂混合物は、共重合体（D）を成分とするラテックスと、非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂（A）、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂（B）および共重合体（C）の少なくとも1種を成分とするラテックスとを混合しこの混合ラテックスから、凝固分離回収することにより得られる。これは、本発明の共重合体（D）のように分子量が高くなると、一般に用いられる押出機、バンバリーミキサー等による加工混練混合方法では、上記（A）～（D）成分を均一に混合することは困難となるからである。本発明において、上記（A）～（D）成分の均一な混合が達成されないと、本発明で目的とする耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形品外観、および真空（圧空）熱成型性に優れた熱可塑性樹脂組成物が、得られ難くなる。

【0045】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物とは、以上説明した非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂（A）3～80重量%、アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂（B）3～80重量%、共重合体（C）0～93%、共重合体（D）1～20重量%から構成されるものである。（B）成分の割合が3重量%未満であると耐薬品性が不十分であり、80重量%を超えると、該樹脂の耐衝撃性、剛性、加工性が低下し、成形品の外観を損なうので好ましくない。

【0046】また、共重合体（D）成分の割合が1重量%未満であると、真空成型時の成形性を十分に改良することが出来ず、逆に20重量%を超えると流動性が低下し成形性が劣るので好ましくない。既に、成分（D）が配合混合され回収された上記（A）、（B）、（C）および（D）成分からなる樹脂混合物を溶融混合混練するには、公知の混合混練方法によればよい。この際、混練する温度は、樹脂組成物が樹脂焼けを起こさない範囲で適宜選択するのがよい。

【0047】粉末、ビーズ、フレーク、またはペレットとなったこれら樹脂および共重合体の二種または三種の混合物は、一軸押出機、二軸押出機、または、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機により、樹脂組成物とすることができる。また、場合によっては、重合を終えたこれら共重合体の二種または三種のものを、未乾燥のまま混合し、析出し、洗浄し、乾燥して、混練する方法を採ることもできる。

【0048】本発明に係る樹脂組成物は、樹脂としての性質を阻害しない種類および量の潤滑剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、耐光性安定剤、耐熱安定剤、充填剤等の各種樹脂添加剤を、適宜組合せて添加

1 1

することができる。本発明に係る樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、熱成形法、等の各種加工法によって成形品を製造する際の、原料樹脂として使用することができ、優れた耐薬品性、加工性および耐衝撃性が要求される用途、例えば電気冷蔵庫の内箱材料等の電気部品および工業部品として、使用することができる。

【0049】

【実施例】下記の実施例および比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものであり、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」とは重量部を意味する。以下の各実施例および比較例において、熱可塑性樹脂の物性は、次の方法によって測定した。

【0050】(1) 分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、次の条件で測定した。

装置: HLC-802A(東ソー社製)
 カラム: TSK gel GMHXLを2本直列
 温度: 40℃
 検出: 示差屈折率
 溶媒: テトラヒドロフラン
 濃度: 1重量%
 検量線: 標準PS(東ソー社製)に準拠(分子量はPS換算値)

【0051】(2) 引っ張り強度

JIS K7113に準拠して測定した。単位: Kg/cm²

(3) アイゾット衝撃強度

JIS K7110に準拠して1/8インチ試験片により測定した。単位: Kg-cm/cm

【0052】(4) VICAT軟化点

JIS K7206に準拠して測定した。単位: °C

(5) メルトフローレート

JIS K7210に準拠し、温度220℃、荷重10kgの条件で測定し、10分間の流出g数で表示した。単位: g/10分

(6) ラテックスの重量平均粒子径

米国コールター社製粒径測定装置「N4S」によって測定した。単位: μm

【0053】(7) 外観1

射出成形法によって成形された試験片(厚さ2.5mm、幅75mm、長さ160mm)につき、その表面外観を目視観察し判定した。判定結果は次のように表示した。

○: 光沢の低下、またはフローマークが認められない。

△: 光沢の低下、またはフローマークが少し認められる。

×: 光沢の低下、またはフローマークがかなり認められる。

【0054】(8) 外観2

1 2

Tダイを有するシート押出機にてシート(厚さ2.5mm、幅600mm、長さ10m)を成形し、その表面外観を目視観察し判定した。判定結果は次のように表示した。

○: ダイバンド、またはピットマークが認められない。

△: ダイバンド、またはピットマークが部分的に認められる。

×: ダイバンド、またはピットマークが全面に認められる。

【0055】(9) 耐薬品性

圧縮成形試験片(厚さ2mm、幅35mm、長さ230mm)をベンディングフォーム法によって、23℃でフロン141bに対する亀裂発生の臨界歪値を測定した。判定結果は次のように表示した。

◎: 臨界歪値が0.8%以上で耐薬品性が極めて良好である。

○: 臨界歪値が0.8~0.6%で耐薬品性が良好である。

×: 臨界歪値が0.6%以下で耐薬品性が不良である。

【0056】(10) 真空成形性

樹脂組成物から押出成型法によって厚さ2mmのシートを製造し、このシートを真空成型機(浅野研究所製FC-4APA、プラグアシスト式)を使用して、シートの加熱時間を60秒として、開口部径300mm、底部径150mm、深さ250mmのバケツ状であり、開口部から底部に達する幅が6mmで外部に突き出した2本のリブを壁面に対抗させて設けた成型品を成形した。得られた成型品につき、次の2種類の方法で評価した。

1) リブから最も離れた部分を開口部から底部に縦に切断し、切断面における最低肉厚を測定した。測定値が大きいほど好ましい。

2) 上記リブ部分のヒケ(型追随性—真空成型型の形状に沿って成形されているか否か)を肉眼で観察した。

「リブのヒケ」

○: リブのヒケが良い(型追随性が良い)

×: リブのヒケが悪い(型追随性が悪い)

【0057】<非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A)の製造>

(A-1)

(1) 非アクリル系ゴム質重合体の製造

5L・SUS製オートクレーブに脱イオン水150部、高級脂肪酸石鹼(炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩)4.0部、水酸化ナトリウム0.075部を仕込み、窒素ガス置換後68℃に昇温した。1,3-ブタジエン90部、スチレン10部とモドデシルメルカプタン(TDM)0.3部よりなる単量体混合物のうち20%を仕込んだ後、過硫酸カリウム0.135部を添加した。およそ数分で発熱し、重合反応の開始が確認

された。過硫酸カリウムを添加後、1時間後から単量体混合物の80%の連続的仕込みを開始し、6時間の時点で添加を終了した。単量体混合物の添加終了後、系内温度を80℃まで上げ、さらに1時間重合を行った。得られたポリスチレンブタジエンゴムラテックスの固形分濃度は39.5%、平均粒子径は0.08 μm 、ゲル含有率は95.0%であった。

【0058】(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、および各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記(1)ポリスチレンブタジエンゴムラテックスの無水酢酸により0.29 μ mに粒径肥大したものを固形分として100部、および脱イオン水330部(ラテックス中の水分を含む。)を仕込み、70℃に昇温した。系内の温度が70℃になった時点から、スチレン73.3部、アクリロニトリル48.9部、過硫酸カリウム0.4部、不均化ロジン酸カリウム石鹸2.4部、水酸化カリウム0.37部、脱イオン水35部を、3時間45分かけて連続的に添加した。途中、連続添加開始後30分の時点でテルピノレン0.3部を仕込んだ。全ての連続添加が終了した後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了し、グラフト共重合体ラテックス(A-1)を得た。このグラフト共重合体ラテックス(A-1)に老化防止剤5部を添加し、さらに95℃の硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗、乾燥して白色粉末状の非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A-1)クラムを得た。

【0059】(A-2)

(1) 非アクリル系ゴム質重合体の製造

上記 (A-1) と同様に行った。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、および各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記(A-1)のポリスチレンブタジエンゴムラテックスの無水酢酸により0.30 μ mに粒径肥大したものを固形分として100部、および脱イオン水300部(ラテックス中の水分を含む。)を仕込み、70℃に徐々に昇温した。昇温の途中60℃で、水10部に溶解したピロリン酸ナトリウム0.43部、デキストロース0.22部および硫酸第一鉄0.0043部を添加した。70℃に達した時点からその温度で、スチレン25.7部、アクリロニトリル17.1部、テルピノレン0.11部およびクメンハイドロパーオキシサイド0.22部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.86部、水酸化カリウム0.37部、脱イオン水20部を1時間50分かけて連続的に添加した。連続添加終了後、さらに重合反応を続け、冷却し反応を終了して、グラフト重合体ラテックス(A-2)を得た。このグラフト重合体ラテックス(A-2)に老化防止剤5部を添加し、攪拌している95℃の硫酸マグネシウム水溶液中に加えて凝固させ、凝固物を水洗、乾燥して非ア

クリル系ゴム含有スチレン系樹脂（A-2）クラムの白色粉末を得た。

【0060】(A-3) 鋸型攪拌装置を備えた2Lオートクレーブ中に、スチレン394部、EPDM(ムーニー粘度ML1+4(100℃)45、沃素化25、エチリデンノルボルネンを第3ジエン成分とする。)100部、およびn-ヘプタン71部を仕込み窒素ガス置換した後、50℃で2時間100rpmで攪拌して均一に溶解した。ついで、同じ攪拌下でアクリロニトリル184部を3部/分の仕込速度で添加を始め、ジter-ブチルパーオキサイド0.357部、ter-ブチルパーアセテート0.093部、およびテルピノレン0.357部を添加し、97℃で7時間20分溶液塊状重合を続けた。さらに溶液塊状重合を終了する30分前に、ジter-ブチルパーオキサイド1.07部、テルピノレン0.357部をスチレン36部に溶解して添加し、30分後に重合を終了して、重合液シロップを得た。シロップ中のEPDMゴムの平均粒子径は1.6μmであった。

【0061】上記シロップを、水790部と懸濁剤1.8部からなる水溶液を入れた3枚後退翼を備えた3Lオートクレーブに仕込み、窒素ガス置換した後、130℃、500rpmの条件下に2時間懸濁重合を行い、ついで150℃に昇温して1時間ストリッピングにより未反応単量体および溶媒等を溜去した。得られた重合体を水洗後、100℃で乾燥し非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A-3)を得た。

【0062】＜アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂
(B)の製造方法＞
(B-1)

(1) アクリル系ゴム質重合体の製造

5 Lガラス製フラスコに水147部、高級脂肪酸石鹸（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）0.01部、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩1.0部、および炭酸水素ナトリウム1.0部を仕込み、窒素ガス気流下72℃に昇温した。過硫酸カリウム0.07部を水8部に溶解したものを添加し、5分後、アクリル酸ブチルエステル100部とメタクリル酸アリルエステル0.2部よりなる単量体混合物のうち4部を仕込んだ。数分後発熱し、重合の開始が確認された。最初の単量体混合物の仕込20分後に、残りの単量体混合物、および過硫酸カリウム0.08部、不均化ロジン酸カリウム1.0部、水8部よりなる混合物の連続添加を始めた。最初の単量体仕込から3時間20分の時点で連続添加を終了し、77℃に昇温、さらに1時間同温度で重合を続けた。得られたアクリル系ゴムラテックスの固形分濃度は39.5%、平均粒子径は0.20 μm 、ゲル含有率は93.0%であった。

【0063】(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、および各原料、助剤仕込装置を備えた5Lの反応器に、上記アクリル系ゴムラテック

15

スを固形分として100部、ピロリン酸ナトリウム2.2部、ぶどう糖0.55部、硫酸第1鉄0.022部および脱イオン水402部(ラテックスの水分を含む。)を仕込み、70℃に昇温した。70℃で、スチレン137部、アクリロニトリル74部、 α -メチルメチルメルカプタン0.44部およびクメンハイドロパーオキシド1.1部、不均化ロジン酸カリウム石鹸3.96部、脱イオン水57部を3時間かけて連続添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続けた後、冷却し重合を終了した。得られたグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2部を添加し、95℃の硫酸マグネシウム水溶液中へ加えて凝固させ、さらにその凝固物を水洗、乾燥してアクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B-1)クラムの白色粉末を得た。

【0064】(B-2)

(1) アクリル系ゴム質重合体の製造

5Lガラス製フラスコに水147部、高級脂肪酸石鹸(炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩)0.12部、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩0.60部、および炭酸水素ナトリウム1.0部を仕込み、窒素ガス気流下72℃に昇温した。過硫酸カリウム0.035部を水8部に溶解したものを添加し、5分後、アクリル酸ブチルエステル100部とメタクリル酸アリルエステル0.1部よりなる単量体混合物のうち4部を仕込んだ。数分後発熱し、重合の開始が確認された。最初の単量体混合物の仕込20分後から、残りの単量体混合物、および過硫酸カリウム0.115部、不均化ロジン酸カリウム石鹸1.0部、水10部よりなる混合物の連続添加を始めた。最初の単量体添加から3時間20分後にその添加を終え、77℃に昇温し、さらに1時間同温度で重合を続けた。得られたアクリル系ゴムラテックスは、固形分濃度39.5%、平均粒子径0.17 μ m、ゲル含有率81.5%であった。

【0065】(2) グラフト共重合体の製造

上記(B-1)において、単量体混合物の仕込組成を次のように変更した他は、上記B-1と同様にして行った。

スチレン 148部

アクリロニトリル 63部

このようにして、グラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合体に老化防止剤2部を添加し、95℃の硫酸マグネシウム水溶液中加入して凝固させ、その凝固物を水洗、乾燥してアクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B-2)クラムの白色粉末を得た。

【0066】<共重合体(C)の製造方法>加熱冷却装置、湾曲タービン型攪拌装置、温度計、および各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lのステンレス製のオートクレーブに、攪拌下、アクリロニトリル43部、スチレン10部、テルピノレン0.66部、ジ α -ブチル-

16

クレゾール0.05部、アクリル酸・アクリル酸-2-エチルヘキシル共重合体0.03部、臭化ナトリウム0.4部、脱イオン水70部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガス置換した。攪拌下、内温を106℃に昇温し、少量のスチレンに溶解したジ α -ブチルパーオキシド0.07部を添加し、重合反応を開始した。その後30分間で125℃まで昇温し、ついでその温度を保ちながらスチレン47部を一定速度で3時間連続添加した。さらに内温を125℃に1時間保った後、2時間かけて145℃まで昇温した。145℃で2時間保持しながらストリップングした。ストリップング終了後、冷却し、ろ過、水洗、乾燥して、ビーズ状の共重合体(C)を得た。この共重合体の重量平均分子量は7万、アクリロニトリル共重合量(AN%)は40%であった。

【0067】<共重合体(D)の製造方法>

(D-1)容量5Lのガラス製オートクレーブに、脱イオン水123部、不均化ロジン酸カリウム石鹸1.2部、アクリロニトリル4.0部を仕込み、攪拌下、窒素ガス置換し、内温を50℃にした。過硫酸カリウム0.075部を添加し、さらにスチレン60部とアクリロニトリル40部よりなる単量体混合物を、一定の速度で6時間30分かけて50℃で連続添加を始めた。続けて、連続添加開始30分後から、脱イオン水26部に不均化ロジン酸カリウム石鹸1.8部、過硫酸カリウム0.175部よりなる水溶液を、一定の速度で6時間30分かけて連続添加した。全ての連続添加が終了してから、さらに1時間その温度で反応を継続し、冷却して反応を終了した。得られた共重合体(D-1)ラテックスの固形分濃度は40.5%、重量平均分子量は120万であった。この共重合体ラテックスに老化防止剤1部を添加し、95℃の硫酸マグネシウム水溶液中加入して凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して共重合体(D-1)クラムの白色粉末が得られた。

【0068】(D-2)上記(D-1)において、内温を70℃、単量体混合物中に α -メチルメルカプタン1.0部を加えた以外は同様にして重合し、固形分濃度41.0%、重量平均分子量28万の共重合体(D-2)ラテックスを得た。

【0069】実施例1

上記非アクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(A-1)のラテックスと共重合体(D)のラテックスを表1に記載の配合割合(固形分換算)で混合し、得られた混合ラテックスに老化防止剤5部を添加後、95℃の硫酸マグネシウム水溶液中加入して凝固させ、回収された凝固物を水洗、乾燥して白色粉末状のクラム樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物にアクリル系ゴム含有スチレン系樹脂(B-1)クラム、共重合体(C)ビードを表1に記載の配合割合で混合し、二軸押出機にて混練、ペレット化した。このペレットを用いて射出成形機によって物性測定用、耐フロン性測定用および外観判定用の各テスト

17

18

ビースを成形した。また、シート押出機によって外観判定用のシートを成形し、また前記した評価方法により真空成形性を評価した。結果を表1に示す。

【0070】実施例2～4

実施例1と同様にして、表1に記載の配合割合で混合 *

*し、ペレット化、成形を行い、評価した。結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
コ [*] 含有スチレン系樹脂(A)				
種類	A-1	A-2	A-2	A-3
部数	25.6	16.4	16.4	69.0
アクリル系コ [*] 含有スチレン系樹脂(B)				
種類	B-1	B-2	B-2	B-2
部数	32.3	32.3	16.2	16.2
共重合体(C)				
部数	37.1	46.3	57.4	9.8
共重合体(D)				
部数	D-1 5.0	D-1 5.0	D-1 10.0	D-1 5.0
ラテックス混合	A-1/D-1	B-2/D-1	A-2/B-2/ D-1	B-2/D-1
引張り強さ	460	465	445	465
アイゾット衝撃強度	44	45	39	35
VICAT軟化点	101	101	102	101
MFR	5	6	3	5
外観1	○	○	○	○
外観2	○	○	○	○
耐薬品性	◎	◎	◎	◎
真空成形性				
最低肉厚(mm)	0.35	0.35	0.35	0.35
リップのヒケ	○	○	○	○

【0072】比較例1～4

実施例1と同様にして、表2に記載の配合割合で混合

し、ペレット化、成形を行い、評価した。結果を表2に※

※示す。

【0073】

【表2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
コポリ含有スチレン系樹脂 (A)				
種類	A-1	A-2	A-2	A-2
部数	25.6	16.4	16.4	16.4
アクリル系コポリ含有 スチレン系樹脂 (B)				
種類	B-1	B-2	B-2	B-2
部数	32.3	32.3	32.3	32.3
共重合体 (C)				
部数	42.1	26.3	46.3	46.3
共重合体 (D)				
部数	D-1 0.0	D-1 25.0	D-1 5.0	D-2 5.0
ラテックス混合	—	B-2/D-1	ラテックス混合	B-2/D-2
引張り強さ	460	465	445	465
アイゾット衝撃強度	37	42	35	35
VICAT軟化点	101	101	102	101
MFR	4.3	4.0	4.7	3.5
外観 1	○	×	△	○
外観 2	○	×	×	○
耐薬品性	○	◎	○	◎
真空成形性				
最低肉厚 (mm)	0.25	0.25	0.35	0.30
リブのヒケ	×	×	○	×

【 0 0 7 4 】

【発明の効果】本発明は次のような特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

(1) 本発明に係る樹脂組成物は、特定の (A) ～

(D) 成分からなるので、耐衝撃性、耐ESC性、耐薬品性および真空（圧空）熱成形法による成形品の外観が*

* 優れている。

(2) 本発明に係る樹脂組成物は、高分子量の共重合体

(D) をラテックス状態で混合するので均一に各成分が混合され、熱成形性に優れ、肉厚が均一で偏肉の少ない良好な成形品が得られる。

PAT-NO: JP408231813A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08231813 A
TITLE: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: September 10, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ISHIGA, SHIGETO	
KASHIWAGI, HIROKI	
ITO, TOSHIYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CHEM CORP	N/A

APPL-NO: JP07040469
APPL-DATE: February 28, 1995

INT-CL (IPC): C08L051/04 , C08L033/08 , C08L055/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin compsn. which

gives a molded article with a uniform wall thickness by compounding a styrenic resin contg. a nonacrylic rubber, a styrenic resin contg. an acrylic rubber, and copolymers with specified wt. average mol.wt.s.

CONSTITUTION: The thermoplastic resin compsn. comprises 3-80wt.% styrenic resin (A) contg. a nonacrylic rubber, 3-80wt.% styrenic resin (B) contg. an acrylic rubber, 0-93wt.% copolymer (C) obtd. by copolymerizing a monomer mixture comprising an arom. vinyl monomer, a vinyl cyanide monomer, and if necessary a monomer copolymerizable with the foregoing monomers and having a wt. average mol.wt. of 50,000-300,000, and 1-20wt.% copolymer (D) obtd. by copolymerizing the above-mentioned monomer mixture and having a wt. average mol.wt. of 500,000-5,000,000 provided component D is prepd. in such a way that a latex comprising component D is mixed with a latex comprising at least one component selected from among components A, B, and C and then a resin mixture comprising component D and at least one component selected from among components A, B, and C is recovered from the resulting latex mixture.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO